

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-93583

(P2002-93583A)

(43)公開日 平成14年3月29日(2002.3.29)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テーマト*(参考)

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

B 3 K 0 0 7

33/12

33/12

E

33/22

33/22

B

D

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願2001-259205(P2001-259205)

(71)出願人 590000846

(22)出願日 平成13年8月29日(2001.8.29)

イーストマン コダック カンパニー

アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ

チェスター, ステイト ストリート343

(31)優先権主張番号 0 9 / 6 5 1 6 2 4

(72)発明者 トッカラン ケー. ハトワー

(32)優先日 平成12年8月30日(2000.8.30)

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14526,

(33)優先権主張国 米国 (U S)

ベンフィールド, ウッドリン ウェイ 8

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB11 CB01 DA01

DB03 EB00

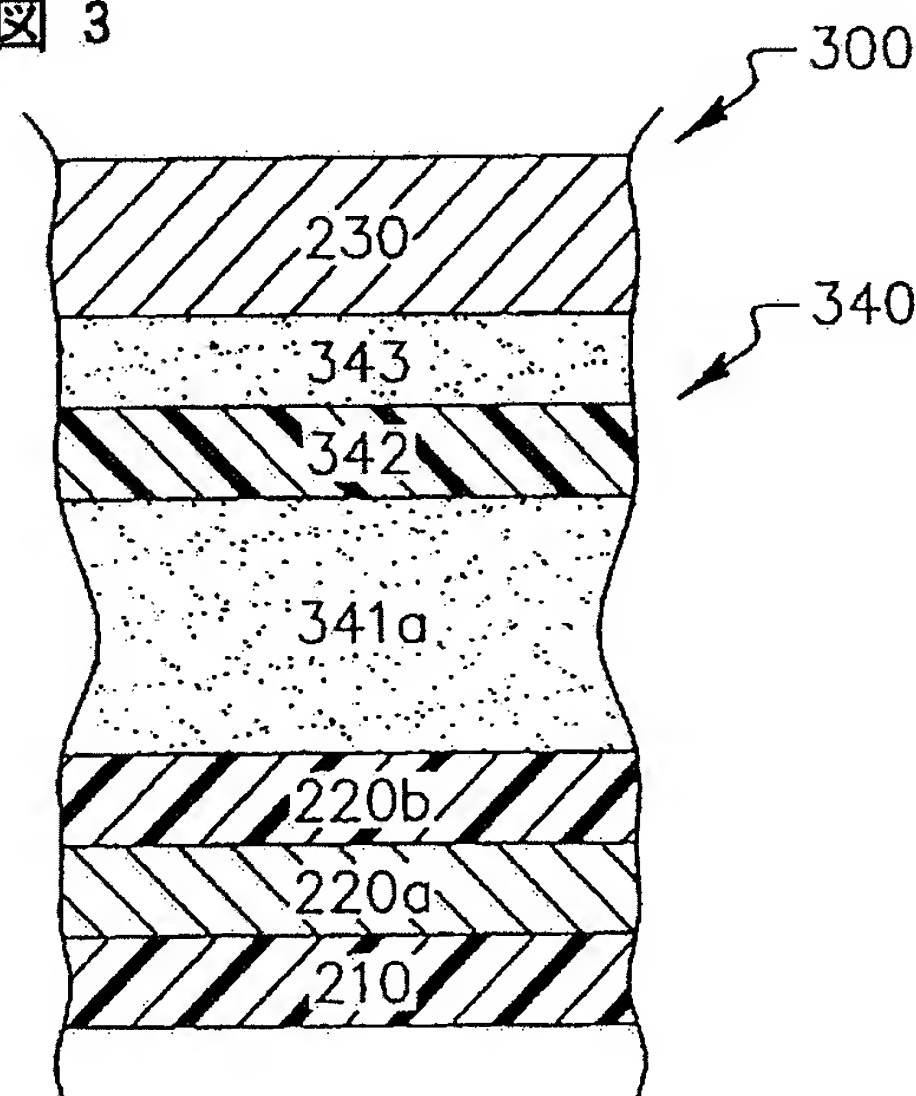
(54)【発明の名称】 有機発光ダイオードデバイス

(57)【要約】

【課題】 改良された白色発光性有機発光デバイスを提供すること。

【解決手段】 基板と、当該基板上に配置されたアノードと、当該アノード上に配置された正孔注入層と、当該正孔注入層上に配置された正孔輸送層と、当該正孔輸送層上に直接配置された、青色発光性化合物をドーピングした発光層と、当該青色発光層上に配置された電子輸送層と、当該電子輸送層上に配置されたカソードとを含んでなり、当該正孔輸送層、当該電子輸送層又は当該電子輸送層及び当該正孔輸送層は、当該青色発光層に接している層の一部又は層の全体に対応する領域において選択的にドーピングされており、当該選択的ドーピングはスペクトルの黄色領域において発光する化合物によって施されていることを特徴とする、実質的に白色光を発する有機発光ダイオード (O L E D) デバイス。

図 3



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記a～hを構成要件とする実質的に白色光を発する有機発光ダイオード（OLED）デバイス：

- a) 基板、
- b) 当該基板上に配置されたアノード、
- c) 当該アノード上に配置された正孔注入層、
- d) 当該正孔注入層上に配置された正孔輸送層、
- e) 当該正孔輸送層上に直接配置された、青色発光性化合物をドーピングした発光層、
- f) 当該青色発光層上に配置された電子輸送層、
- g) 当該電子輸送層上に配置されたカソード、並びに
- h) 当該正孔輸送層、当該電子輸送層又は当該電子輸送層及び当該正孔輸送層は、層の全体、又は層の当該青色発光層に接している部分、に対応する領域において選択的にドーピングされており、当該選択的ドーピングはスペクトルの黄色領域において発光する化合物によって施されていること。

【請求項2】 下記a～gを含んで成る、実質的に白色光を発する有機発光ダイオード（OLED）デバイス：

- a) 基板、
- b) 当該基板上に配置されたアノード、
- c) 当該アノード上に配置された正孔注入層、
- d) 当該正孔注入層上に配置された、スペクトルの黄色領域において発光させるための化合物をドーピングした正孔輸送層、
- e) 当該正孔輸送層上に直接配置された、青色発光性化合物をドーピングした発光層、
- f) 当該青色発光層上に配置された電子輸送層、及び
- g) 当該電子輸送層上に配置されたカソード。

【請求項3】 下記a～gを含んで成る、実質的に白色光を発する有機発光ダイオード（OLED）デバイス：

- a) 基板、
- b) 当該基板上に配置されたアノード、
- c) 当該アノード上に配置された正孔注入層、
- d) スペクトルの黄色領域において発光させるためのルブレン化合物をドーピングした正孔輸送層、
- e) 当該正孔輸送層上に直接配置された、青色発光性化合物をドーピングした発光層、
- f) 当該青色発光層上に配置された電子輸送層、及び
- g) 当該電子輸送層上に配置されたカソード。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、白色光を発する有機発光デバイス（OLED）に関する。

【0002】

【従来の技術】 OLEDデバイスは、基板と、アノードと、有機化合物でできた正孔輸送層と、適当なドーパントを含む有機発光層と、有機電子輸送層と、カソードとを含む。OLEDデバイスが魅力的であるのは、動作電

圧が低く、輝度が高く、視角が広く、しかもフルカラーのフラット発光ディスプレイを可能にするからである。Tangらは、米国特許第4,769,292号及び同第4,885,211号において、この多層型OLEDデバイスについて記述している。

【0003】 高効率白色発光OLEDデバイスは、LCDディスプレイ、自動車用ドーム形ライト及びオフィス照明における紙状薄型光源バックライトのようないくつかの用途において低コストの代替物になるものと考えられている。白色発光性OLEDデバイスは、明るく、高効率で、そして一般に国際照明委員会（CIE）の色度座標が約（0.33, 0.33）であることが必要である。いずれにせよ、本明細書による白色光は、ユーザーが白色を有するものとして知覚する光である。

【0004】 下記の特許明細書及び刊行物に、白色光を発することのできる有機OLEDデバイスであって正孔輸送層と有機発光層とを一对の電極間に挟んでなるものの製造法が記載されている。

【0005】 J. Shi（米国特許第5,683,823号）が従前報告した白色発光性OLEDデバイスは、発光層のホスト発光材料に赤色発光材料と青色発光材料とが均一に分散しているものである。このデバイスは、良好な電界発光特性を示すが、赤用ドーパント及び青用ドーパントの濃度がホスト材料の0.12%及び0.25%と非常に低く、大規模生産で制御するには困難な濃度である。

【0006】 Satoらは、特開平7-142169号公報に、正孔輸送層の隣に青色発光層を固着させ、続いて赤蛍光層を含む領域を有する緑色発光層を固着させて製造した白色光を発することができるOLEDデバイスを開示している。

【0007】 Kidoらは、Science, Vol.267, p.1332(1995)及びAPL Vol.64, p.815(1994)に、白色発光性OLEDデバイスを報告している。このデバイスでは、白色光を発生させるため、キャリア輸送特性が異なる3種の発光層であってそれぞれ青色、緑色又は赤色の光を発するものを使用している。

【0008】 Littmanらは、米国特許第5,405,709号に、正孔-電子再結合に応じて白色光を発することができる白色発光デバイスであって、青緑から赤までの可視光範囲に蛍光を含む別のデバイスを開示している。

【0009】 最近では、Deshpandeらが、Applied Physics Letters, Vol.75, p.888(1999)に、正孔遮断層によって分離された赤色、青色及び緑色発光層を使用する白色OLEDデバイスを発表している。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらのOLEDデバイスは、ドーパント濃度を非常に低くする必要があり、大規模生産での工程制御が困難である。

また、ドーパント濃度の小さな変化によって発光色が変わってしまうという問題もある。本発明の目的は、有効な白色発光性有機デバイスを提供することにある。本発明の別の目的は、効率及び安定性の高い白色発光性OLEDデバイスであって構造がシンプルで、製造環境下で再現し得るものを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】まったく意外なことであるが、発光効率及び動作安定性の高い白色発光性OLEDデバイスが、NPB正孔輸送層に黄色ドーパントをドーピングし且つADNホスト発光層に青色ドーパントをドーピングすることによって得られることが見出された。さらに、Alq電子輸送層にルブレンをドーピングし且つADNホスト発光層に青色ドーパントをドーピングすることによって、白色光の発生が可能となることも見出した。

【0012】上述の目的は、下記a～hを構成要件とする実質的に白色光を発する有機発光ダイオード(OLED)デバイスによって達成される：

- a) 基板、
- b) 当該基板上に配置されたアノード、
- c) 当該アノード上に配置された正孔注入層、
- d) 当該正孔注入層上に配置された正孔輸送層、
- e) 当該正孔輸送層上に直接配置された、青色発光性化合物をドーピングした発光層、
- f) 当該青色発光層上に配置された電子輸送層、
- g) 当該電子輸送層上に配置されたカソード、並びに
- h) 当該正孔輸送層、当該電子輸送層又は当該電子輸送層及び当該正孔輸送層は、層の全体、又は層の当該青色発光層に接している部分、に対応する領域において選択的にドーピングされており、当該選択的ドーピングはスペクトルの黄色領域において発光する化合物によって施されていること。

【0013】上述の目的はまた、下記a～fを含んで成る、実質的に白色光を発する有機発光ダイオードデバイスによっても達成される：

- a) 基板、
- b) 当該基板上に配置されたアノード、
- c) スペクトルの黄色領域において発光させるためのルブレン化合物をドーピングした正孔輸送層、
- d) 当該正孔輸送層上に直接配置された、青色発光性化合物をドーピングした発光層、
- e) 当該青色発光層上に直接配置された、スペクトルの黄色領域において発光させるためのルブレン化合物をドーピングした電子輸送層、及び
- f) 当該電子輸送層上に配置されたカソード。

【0014】本発明によると以下の利点を得られる。白色光を発生させるためのOLEDデバイスが、黄色ドーパントを正孔輸送層、電子輸送層又はこれらの両方を含めることによって、簡素化される。青色ドーパントも黄

色ドーパントも含有濃度がかなり高いため(～2% TBP及び～2%ルブレン)、ドーパント濃度の制御が容易なOLEDデバイスが得られる。本発明により製造されたOLEDデバイスは、製造再現性が高く、しかも高い発光効率(20mA/cm²において5.3cd/A)を一貫して提供する。本発明によるデバイスは動作安定性が高い上、所要駆動電圧も低くて済む。

【0015】

【発明の実施の形態】有機OLEDデバイスの常用の発光層は、ルミネセント物質又は蛍光物質を含み、その領域で電子-正孔対の再結合が起こる結果、エレクトロルミネセンスが発生する。最も簡単な構造のOLEDデバイス100(図1)では、発光層140がアノード120とカソード130の間に挟まれている。発光層140は発光効率の高い純粋物質である。周知の材料は、優れた緑色電場発光を生じるトリス(8-キノリナト)アルミニウム(Alq)である。

【0016】その単純な構造を、図2に示すように3層構造へ改変することができる。ここでは、正孔輸送層と電子輸送層の間に追加の電場発光層を導入し、主として正孔-電子再結合の場合、すなわち電場発光の場合として機能させている。個々の有機層の機能は区別されているので、独立に最適化することができる。このため、電場発光層又は再結合層を、高い輝度効率と共に、所望のOLED色が得られるように選定することができる。同様に、電子輸送層と正孔輸送層を、主としてキャリア輸送特性について最適化することができる。当業者であれば、電子輸送層とカソードを透明体にするによって、デバイスの照明をその基板ではなく最上層を介して助長し得ることを理解している。

【0017】図2を見ると、有機発光デバイス200は透光性基板210を有し、その上に透光性アノード220が配置されている。アノード220は二つの層220a、220bを含む。有機発光構造体240はアノード220とカソード230の間に形成されている。有機発光構造体240は、順に、有機正孔輸送層241、有機発光層242及び有機電子輸送層243を含む。アノード220とカソード230の間に電位差(図示なし)を印加すると、カソードが電子を電子輸送層243に注入し、その電子が層243を渡って発光層242へ移動する。同時に、正孔がアノード220から正孔輸送層241に注入される。正孔は層241を渡って移動し、そして正孔輸送層241と発光層242の間に形成される接合部において、又はその付近で、電子と再結合する。移動中の電子がその伝導帯から価電子帯へ落下して正孔を充填すると、エネルギーが光として放出され、その光が透光性アノード220と基板210を介して発せられる。

【0018】有機OLEDデバイスは、アノードがカソードよりも高い電位にある場合に前方向にバイアスされ

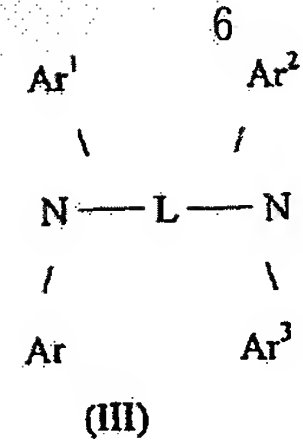
るダイオードと見ることができる。有機OLEDのアノード及びカソードは、Tangらの米国特許第4,885,211号に開示されている各種形態のいずれかのように、それぞれ従来の都合のよい任意の形態をとることができる。仕事関数の低いカソードと仕事関数の高いアノードを使用した場合には動作電圧を実質的に低下することができる。好適なカソードは、仕事関数が4.0eV未満の金属と別の一種の金属、好ましくは仕事関数が4.0eVより高いものとを組み合わせる構成されたものである。Tangらの米国特許第4,885,211号に記載のMg:Agが、好適なカソード構造体を構成する。Van Slykeらの米国特許第5,059,062号に記載のAl:Mgは、別の好適なカソード構造体である。Hungらの米国特許第5,776,622号は、有機OLEDデバイスの電子注入性を高めるためにLiF/Al二層形の使用を開示している。Mg:Ag、Al:Mg又はLiF/Alのいずれかでできているカソードも不透明であるため、カソードを介してディスプレイを観察することはできない。最近では、一連の刊行物(Guら、APL 68, 2606[1996]; Burrowsら、J. Appl. Phys. 87, 3080(2000); Parthasarathyら、APL 72, 2138 9198; Parthasarathyら、APL 76, 2128[2000]; Hungら、APL, 3209[1999])に透明カソードが開示されている。半透明金属薄膜(~100Å)の上にインジウム錫酸化物(ITO)を組み合わせたものをベースにしたカソード。銅フタロシアニン(CuPc)の有機層も金属薄膜を置き換えた。

【0019】従来のアノード220aは、導電性且つ透明な酸化物で形成される。インジウム錫酸化物は、その透明性、良好な導電性及び高い仕事関数のため、アノード接点として広く用いられている。好適な実施態様では、アノード220aを正孔注入層220bで改変することができる。このような正孔注入層における材料の一例は、Hungらの米国特許出願第09/186,829号(出願日1998年11月5日)に開示されているフルオロカーボン類であり、その開示を参照したことにより本明細書の一部とする。

【0020】透光性基板210はガラス、石英又はプラスチック材料で構築することができる。有機OLEDデバイスの正孔輸送層の形成用として好適な材料は、Van Slykeの米国特許第4,539,507号に記載されている第三アミンである。別の種類の好適なアミンはテトラアリアルアミンである。好適なテトラアリアルアミンは、式(III)に示したように、アリーレン基を介して連結された二つのジアリアルアミノ基を含む。好適なテトラアリアルジアミンは、下式で表されるものを含む。

【0021】

【化1】



【0022】上式中、Ar, Ar¹, Ar²及びAr³は、各々独立に、フェニル部分、ビフェニル部分及びナフチル部分の中から選ばれ、Lは二価のナフチレン部分又はd_nを表し、dはフェニレン部分を表し、nは1~4の整数を表し、そしてLがd_nである場合には、Ar, Ar¹, Ar²及びAr³の少なくとも一つはナフチル部分である。

【0023】上記構造式(I)、(II)、(III)及び(IV)の各種アルキル、アルキレン、アリール及びアリーレン部分は、それぞれ置換されていてもよい。典型的な置換基には、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基並びにフッ化物、塩化物及び臭化物などのハロゲンが含まれる。各種アルキル部分及びアルキレン部分は、典型的に約1~6個の炭素原子を含む。シクロアルキル部分は3~約10個の炭素原子を含有することができるが、典型的には5、6又は7個の環炭素原子を含み、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロヘプチル環構造体を含む。アリール部分及びアリーレン部分が縮合芳香族環部分ではない場合、それらはフェニル部分及びフェニレン部分であることが好ましい。

【0024】有用な特定の(縮合芳香族環を含有する)芳香族第三アミン(ATA)の例を以下に挙げる。

ATA-1: 4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPB)

ATA-2: 4, 4''-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]-p-ターフェニル

ATA-3: 4, 4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-4: 4, 4'-ビス[N-(3-アセナフテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-5: 1, 5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ナフタレン

ATA-6: 4, 4'-ビス[N-(9-アントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-7: 4, 4''-ビス[N-(1-アントリル)-N-フェニルアミノ]-p-ターフェニル

ATA-8: 4, 4'-ビス[N-(2-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-9: 4, 4'-ビス[N-(8-フルオランテニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

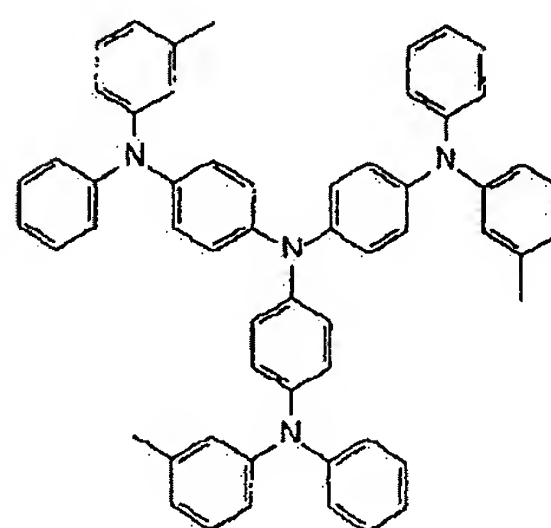
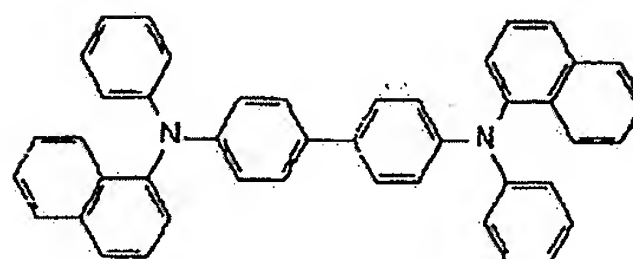
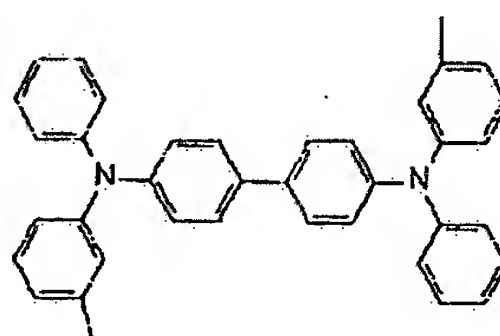
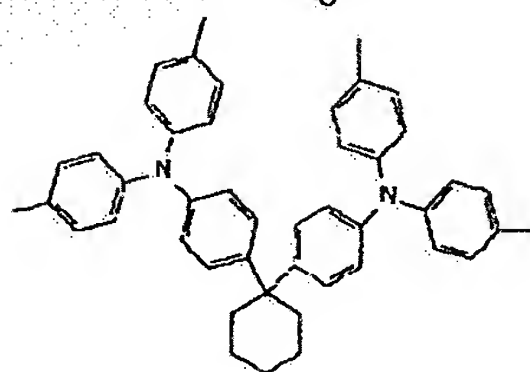
ATA-10: 4, 4'-ビス[N-(2-ピレニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

ATA-11: 4, 4'-ビス[N-(2-ナフタセニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

7

- ル) -N-フェニルアミノ]ビフェニル
 ATA-12: 4, 4'-ビス[N-(2-ペリレン
 ル) -N-フェニルアミノ]ビフェニル
 ATA-13: 4, 4'-ビス[N-(1-コロネ
 ル) -N-フェニルアミノ]ビフェニル
 ATA-14: 2, 6-ビス(ジ-p-トリルアミノ)
 ナフタレン
 ATA-15: 2, 6-ビス[ジ-(1-ナフチル) ア
 ミノ]ナフタレン
 ATA-16: 2, 6-ビス[N-(1-ナフチル) - 10
 N-(2-ナフチル) -アミノ]ナフタレン
 ATA-17: N, N, N', N' -テトラ(2-ナフ
 チル) -4, 4'' -ジ-アミノ-p-ターフェニル
 ATA-18: 4, 4'-ビス{N-フェニル-N-
 [4-(1-ナフチル) -フェニル]アミノ} ビフェニル
 ATA-19: 4, 4'-ビス[N-フェニル-N-
 (2-ピレニル) アミノ]ビフェニル
 ATA-20: 2, 6-ビス[N, N-ジ(2-ナフチ
 ル) アミノ]フルオレン
 ATA-21: 1, 5-ビス[N-(1-ナフチル) - 20
 N-フェニルアミノ]ナフタレン
 【0025】
 【化2】

8



- 30 【0026】本発明の有機OLEDデバイスの電子輸送層の形成用として好適な材料は、米国特許第4, 885, 211号に記載されているオキシシン(通称8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)自体のキレートをはじめとする金属キレート化オキシノイド化合物である。このような化合物は、性能レベルが高く、しかも薄膜形態での製造が容易である。電子輸送層は、米国特許第5, 683, 823号に記載されているポルフィリン系化合物で製造することもできる。有用なポルフィリン系化合物の非常に好適な例として、金属を含まないフタロシアニン及び含金属フタロシアニンが挙げられる。有用なポルフィリン系化合物の例示として銅フタロシアニン(CuPc)が挙げられる。
- 40

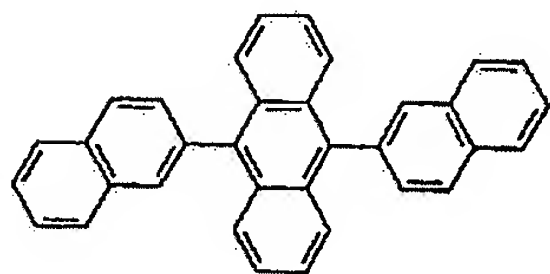
- 【0027】発光層の好適な実施態様は、ホスト材料に蛍光色素をドーピングしたものからなる。この方法を採用すると、高効率ELデバイスを構築することができる。同時に、共通のホスト材料において発光波長の異なる複数種の蛍光色素を使用することによって、ELデバイスの色を調節することができる。こうしたドーパント計画が、譲受人共通のTangらの米国特許第4, 769, 292号に、ホスト材料にAlqを使用したELデバイ
- 50

スについてかなり詳細に記載されている。こうしたドーパント計画は、譲受人共通のShiらの米国特許第5, 935, 721号に、ホスト材料に9, 10-ジ- (2-ナフチル) アントラセン (ADN) 誘導体を使用した青色発光性OLEDデバイスについてかなり詳細に記載されている。本発明の青色発光層について好適なホスト材料として、

a) ADN

【0028】

【化3】

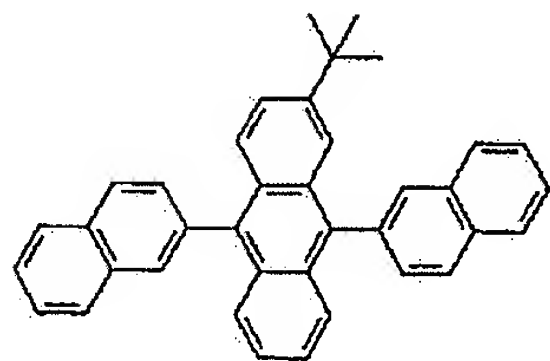


【0029】又は

b) 第三ブチルADN

【0030】

【化4】

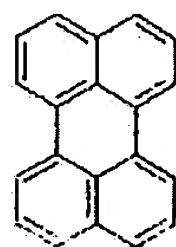


【0031】が挙げられる。以下、本発明の実施用に企図されている青色蛍光性ドーパントを列挙する。

1) ペリレン

【0032】

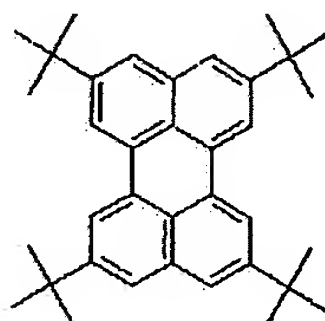
【化5】



【0033】2) 2, 5, 8, 11-テトラ-tert-ブチルペリレン

【0034】

【化6】

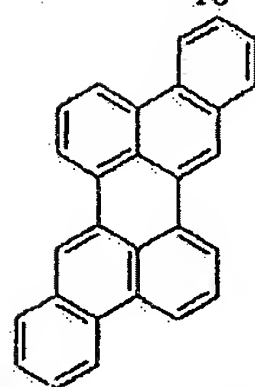


【0035】及び

3) 下記のような他の共役ベンゼノイド

【0036】

【化7】

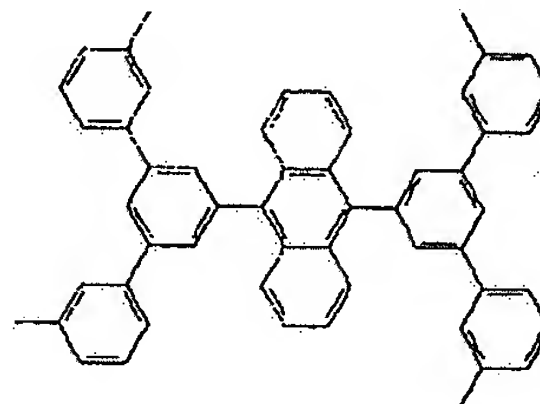


【0037】発光層において黄色ドーパントとして使用するのに好適な材料は、ルブレン系材料である。これらは、多環式ベンゾイド発色団単位を含有する炭化水素化

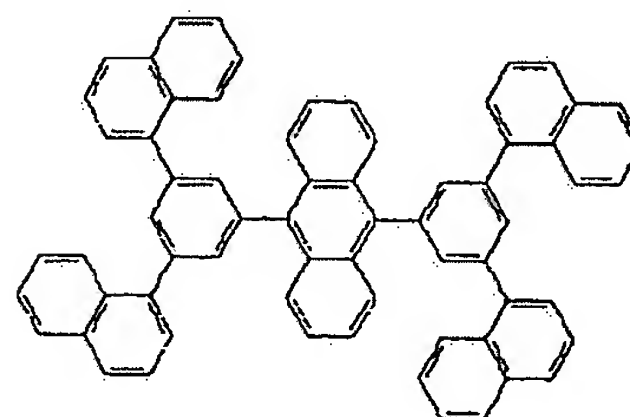
10 合物である。Hamadaらは、Applied Phys. Lett. Vol. 75, 1682(1999)に、正孔輸送層にルブレンを、またA1q発光層にDCM2ドーパントをそれぞれドーピングした赤色発光性OLEDデバイスを報告している。以下に、ルブレン系材料の一部とそのイオン化ポテンシャルを示す。

【0038】

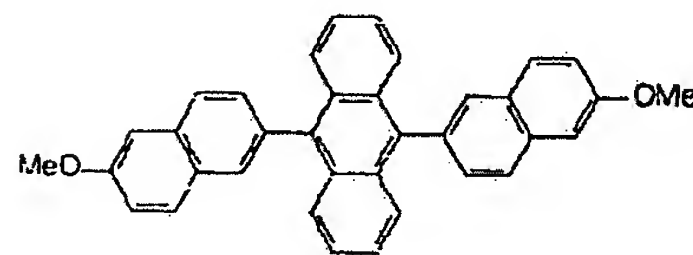
【化8】



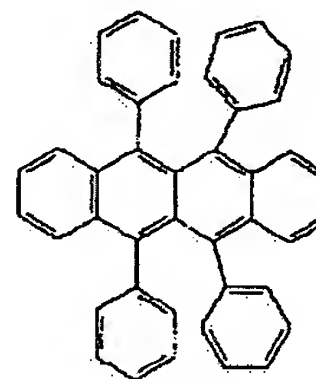
20



30



40



【0039】

【実施例】本発明とその利点を下記の実施例によってさらに説明する。用語「パーセント (%)」は、特定した
50 ドーパントのホスト材料に対する質量%を表す。図3～

図11は、本発明により製造された白色発光性OLEDデバイスの構造と、その動作の各種パラメータのグラフを示す。

【0040】図3を見ると、有機白色発光デバイス300は、図2に示したものと同様に、透光性基板210を有し、その上に透光性アノード220が配置されている。アノード220とカソード230の間に有機白色発光構造体340が形成されている。有機発光構造体340は、順に、ルブレ系黄色ドーパントをドーピングした有機正孔輸送層341aを含む。有機発光層342は、ADNホストとTBPドーパントとを含む青色発光層である。有機電子輸送層343はAlqでできている。図4は、図3の有機多層構造体340に示したものと同様の有機多層構造体440を有する有機白色発光性OLEDデバイスを示すが、但し、当該有機正孔輸送層は二つの層、すなわちドーピングされていないNPBでできた層341と、ルブレ系黄色ドーパントをドーピングした層341aとからなる。

【0041】例1

以下のようにOLEDデバイスを構築した。80nmのITOを被覆した基板を、逐次、市販の洗剤で超音波処理し、脱イオン水でリンスし、そしてトルエン蒸気中で脱脂処理した。これらの基板を酸素プラズマで約1分間処理した後、CHF₃のプラズマ蒸着法により1nmのフルオロカーボン層で被覆した。同一の手順を採用して本発明によるその他のデバイスのすべてを製造した。

【0042】これらの基板を蒸着室に装填して、有機層とカソードの蒸着を行った。デバイスAは、150nmのNPB正孔輸送層(HTL)、ADNホストに1.5%のTBP青色ドーパントを含めた20nmの青色発光層(EML)、37.5nmのAlq電子輸送層(ETL)並びにカソードの一部として0.5nmのLiF及び200nmのAlを逐次蒸着することによって製造した。次いで、OLEDデバイスを、周囲環境から保護するため、窒素を充填したドライグローブボックス内で気密包装し

た。これらのOLEDデバイスを製造するために用いたITOパターン化基板は、いくつかのテストパターンを含有した。当該デバイスの各々を、電流電圧特性及び電場発光収率についてテストした。

【0043】デバイスB、C、D、E及びFは、デバイスAと同一の配列に従い製造したが、但し、150nmのNPB正孔輸送層へドーピングするルブレ濃度をそれぞれ(B)0.3%、(C)0.5%、(D)1%、

(E)2%及び(F)5%に変更した。デバイスAは電磁スペクトルの青色領域において発光するが、デバイスB~Cの発光色は青白色の方へ変化したことがわかった。デバイスDとデバイスEは白色発光を示し、一方デバイスFの発光は白橙色の方へシフトした。このように、NPB正孔輸送層における最適ルブレ濃度において白色光を発生させることができた。

【0044】図5に、上記デバイスA~FのELスペクトルであって、正孔輸送NPB層中のルブレ濃度を0から5%へ上昇させた場合のものを示す。青色発光層はADNホストに1.5%のTBPをドーピングしたものからなった。ルブレ濃度が約1.5%~2%である場合に、CIE座標(0.33, 0.38)の白色が、20mA/cm²において4.2cd/Aより高い輝度効率で得られた。このように、はるかに高い濃度のルブレ系黄色ドーパント及びTBP青色ドーパントを使用することができる。デバイスA~Fのルブレ濃度を関数にした輝度効率とCIE座標を表1に示す。デバイスDは、電流密度20mA/cm²において、4.3cd/Aの輝度収率及びCIE色座標x, y=0.33, 0.38を示した。このことは、青色発光層に隣接したNPB正孔輸送層にルブレをドーピングすることで白色発光性OLEDが得られる点で、本発明の重要な特徴である。

【0045】

【表1】

表1: HTL層にルブレンをドーピングした白色OLEDの電界発光特性													
デバイス 記号	正孔輸送層	青色発光層	電子輸送層	カソード	駆動電圧 (V)	輝度収率 (cd/A)	CIEx	CIEy	色				
A	150nm NPB	20nm ADN+1.5% TBP	35nm Alq	200nm MgAg	8.8	2.88	0.186	0.253	青				
B	150nm NPB+0.3% 1,7'レシ	20nm ADN+1.5% TBP	35nm Alq	200nm MgAg	8.4	3.61	0.245	0.324	青				
C	150nm NPB+0.5% 1,7'レシ	20nm ADN+1.5% TBP	35nm Alq	200nm MgAg	8.2	3.69	0.267	0.34	青白				
D	150nm NPB+1% 1,7'レシ	20nm ADN+1.5% TBP	35nm Alq	200nm MgAg	8.3	4.22	0.328	0.385	白				
E	150nm NPB+2% 1,7'レシ	20nm ADN+1.5% TBP	35nm Alq	200nm MgAg	8.5	4.29	0.383	0.421	白				
F	150nm NPB+5% 1,7'レシ	20nm ADN+1.5% TBP	35nm Alq	200nm MgAg	8.5	3.96	0.422	0.443	白橙				

【0046】青色発光層に隣接したNPB正孔輸送層のルブレ黄色ドーピング領域を約2nm程度に薄くしても白色光が得られることがわかった。図4に示したデバイス構造に従っていくつかのデバイスを製造した。ルブレンをドーピングしたHTL層の厚さを見つけるために、ドーピングしないNPB正孔輸送層341とルブレンをドーピングしたNPB正孔輸送層341aの厚さを、それぞれ120～150nmと30～0nmの間で変化させた。下記の例2が示すように、高効率の白色発光性OLEDデバイスを得るためには、NPB正孔輸送層341aのルブレンをドーピングした領域を青色発光層342に密接させるべきであることもわかった。

【0047】例2

ルブレンをドーピングしたNPB正孔輸送層341aと青色発光層342の間にドーピングしないNPBを挿入することによってOLEDデバイスG、H、I、J、K、Lを製造した。表2に、ドーピングしないNPBの厚さを0～30nmの間で変化させた場合のこれらのデバイスの色座標及び輝度効率の変動を示す。ドーピングしない領域の厚さが2nmを上回ると輝度効率が急激に低下する。さらにドーピングしないNPBの厚さが10nmを上回ると青色しか得られず、その発光が青色発光層に限られていることを暗示している。

【0048】

【表2】

表2:ルブレンをドーピングしたNPB HTL層と青色発光層との位置を固定する白色OLED										
デバイス 記号	HTL層	ドーピング していない NPB層	青色発光層	電子輸送層	カソード	駆動電圧 (V)	輝度収率 (cd/A)	CIEx	CIEy	色
G	120nm NPB (ドーピングなし) / 30nm NPB+1.5%ルブレンドーピング	0nm	20nm ADN+1.5% TBP	35nm Alq	200nm MgAg	8.5	4.54	0.359	0.399	白
H	118nm NPB (ドーピングなし) / 30nm NPB+1.5%ルブレンドーピング	2nm	20nm ADN+1.5% TBP	35nm Alq	200nm MgAg	8.6	3.84	0.221	0.28	白青
I	115nm NPB (ドーピングなし) / 30nm NPB+1.5%ルブレンドーピング	5nm	20nm ADN+1.5% TBP	35nm Alq	200nm MgAg	8.1	3.02	0.189	0.262	青
J	110nm NPB (ドーピングなし) / 30nm NPB+1.5%ルブレンドーピング	10nm	20nm ADN+1.5% TBP	35nm Alq	200nm MgAg	8.5	3.09	0.162	0.233	青
K	103nm NPB (ドーピングなし) / 30nm NPB+1.5%ルブレンドーピング	17nm	20nm ADN+1.5% TBP	35nm Alq	200nm MgAg	8.6	3	0.16	0.231	青
L	90nm NPB (ドーピングなし) / 30nm NPB+1.5%ルブレンドーピング	30nm	20nm ADN+1.5% TBP	35nm Alq	200nm MgAg	8.6	2.82	0.161	0.231	青

【0049】青色発光層に隣接したAlq電子輸送層に黄色ルブレンをドーピングすることによっても白色発光性OLEDを製造できることがわかった。図6に有機白色発光性OLEDデバイス600を示す。層の符号は、図3に対応して同一である。アノード220とカソード230の間に有機白色発光構造体640が形成されている。白色発光構造体640は、順に、有機正孔輸送層341、ADNホストとTBPドーパントを含む青色発光層である有機発光層342、及びAlqにルブレン黄色ドーパントをドーピングしてできている有機電子輸送層343aを含む。図7に、有機白色発光性OLEDデバ

イス700のさらに別の構造体を示す。この構造体は、図6に示したものと同様であるが、有機多層構造体740が有する電子輸送層は、二つの層、すなわちルブレン黄色をドーピングしたAlqでできている層343aと、ドーピングしていないAlqの層343とからなるものとした。

【0050】例3

図7に示した構造に従いデバイスM～Rを製造した。蒸着の配列はデバイスAと同一としたが、最初の20nmのAlq電子輸送層243aにドーピングするルブレン濃度をそれぞれ(M)0.0%、(N)0.3%、(O)

0.5%、(P)1%、(Q)2%及び(R)5%に変更した。ルブレンをドーピングしたAlq層に続いて15nmのドーピングしていないAlq層343を付着させ、ルブレンをドーピングしたAlq層とドーピングしていないAlq層の全体厚を37.5nmにした。デバイスMは電磁スペクトルの青色領域において発光するが、デバイスN及びOの発光は青白色の方へ変化したことがわかった。デバイスP、Q及びRは白色発光を示した。このように、青色発光層及びAlq電子輸送層においてルブレンドーピング濃度を最適化すると白色光を得ることができた。

【0051】図8に、電子輸送層内のルブレン濃度を0～5%の間で変化させたデバイスM～RのELスペクトルを示す。青色発光層はADNホストにTBPを1.5

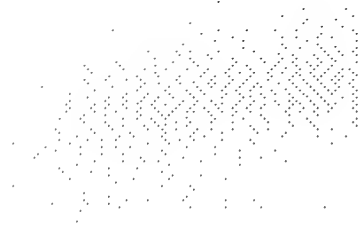
%ドーピングしたものである。デバイスP、Q及びRについては白色が得られた。その際、青色領域及び黄色領域の両方から発光ピークが明らかに認められた。表3に、デバイスM～Rのルブレン濃度を関数にした輝度効率及びCIE色座標を示す。デバイスP、Q及びRは、ルブレン濃度約1.5～2%の場合、電流密度20mA/cm²において、2.9cd/Aの輝度収率及びCIE色座標x, y=0.33, 0.34を示した。しかしながら、これらのデバイスの輝度効率は、デバイスDのようにNPB正孔輸送層にルブレンをドーピングして製造されたものよりも低かった。

【0052】

【表3】

【005
ン黄色を
白色が得
デバイス
ルブレン
ドーピン
変化させ
TL層の
EDデバ
レンをド
に密接さ

【0055



【0056
PB正孔輸
の両方にド
光が得られ
ンを正孔輸
ングして得
定性を示す

【0057
電子輸送層
発光性OU

したものと同様であるが、有機多層構造体1040が有する有機正孔輸送層は、二つの層、すなわちドーピングしていないNPBでできている層341と、ルブレンをドーピングしたNPBである層341aとからなる。同様に、有機電子輸送層は、ルブレンをドーピングしたAlqの単一層からなることも、ルブレンをドーピングしたAlq層343aとドーピングしていないAlq層343のような二層からなることもできる。

【0059】例5

図4、図7及び図10に示したデバイス構造に従ってデバイスAA～AFを製造した。図11に、青色発光層に隣接したAlq電子輸送層とNPB正孔輸送層との双方

にルブレンをドーピングしたデバイスAFの一つのELスペクトルを示す。表5に、デバイスAA～AFのルブレンを濃度を関数にした輝度効率とCIE色座標を示す。デバイスAE及びAFは、電流密度20mA/cm²において、5.3cd/Aの輝度収率及びCIE色座標x, y=0.35, 0.38を示した。この輝度効率は、NPB正孔輸送層又はAlq電子輸送層のいずれか一方にルブレンをドーピングして得られた白色OLEDデバイスよりも高い値である。

【0060】

【表5】

表5：NPB HTLとAlq ETLの両方にルブレンをドーピングした白色OLED									
デバイス 記号	HTL 層	青色発光層	Alq ETL 層	Alq ETL (ドーピングなし)	MgAg カソード	駆動電圧 (V)	輝度収率 (cd/A)	CIEx	CIEy 色
A A	150nm NPB	20nm ADN+1.5% TBP	20nm Alq	15nm	200nm	8.6	2.46	0.175	0.256 青
A B	150nm NPB	20nm ADN+1.5% TBP	20nm Alq+0.2% ルブレン	15nm	200nm	6.6	2.54	0.184	0.229 青
A C	150nm NPB	20nm ADN+1.5% TBP	20nm Alq+0.5% ルブレン	15nm	200nm	7.5	3.76	0.276	0.328 青白
A D	150nm NPB+ 1.5% ルブレン	20nm ADN+1.5% TBP	20nm Alq	15nm	200nm	7.4	4.5	0.33	0.38 白
A E	150nm NPB+ 1.5% ルブレン	20nm ADN+1.5% TBP	20nm Alq+0.2% ルブレン	15nm	200nm	7.4	5.3	0.35	0.38 白
A F	150nm NPB+ 1.5% ルブレン	20nm ADN+1.5% TBP	20nm Alq+0.5% ルブレン	15nm	200nm	7.5	5.2	0.36	0.38 白

【0061】周囲環境中での封入OLEDデバイスの動作安定性については、OLEDデバイスを一定の電流密度20mA/cm²において動作させたときの駆動電圧及び輝度の経時変化を測定することによって評価した。本発明による様々な構造に従い製造された白色OLEDデバイスは、どれも高い動作安定性を示した。図12～図14に、これらのデバイスの輝度の動作安定性を示す。

【0062】図12に、電流密度20mA/cm²における動作時間を関数にしたデバイスA、C及びEの相対輝度を示す。デバイスAは青色発光デバイスである。一

方、デバイスC及びEは、例1に記載したようにNPB正孔輸送層にルブレンをドーピングした白色発光デバイスである。デバイスC及びEは、デバイスAよりも優れた動作安定性を示している。

【0063】図13に、電流密度20mA/cm²におけるデバイスM、N及びQの動作安定性を示す。デバイスMは青色発光デバイスである。一方、デバイスN及びQは、例3に記載したようにAlq電子輸送層にルブレンをドーピングした白色発光デバイスである。デバイスN及びQは、デバイスMよりも顕著に高い動作安定性を示している。

【0064】図14に、電流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ におけるデバイスAA、AC、AD、AE及びAFの動作安定性を示す。これらのデバイスは例5に記載されている。デバイスAAは青色発光デバイスである。デバイスAC及びADは、それぞれAlq電子輸送層及びNPB正孔輸送層にルブレンをドーピングして得られた白色発光デバイスである。デバイスAE及びAFも白色発光デバイスであるが、NPB正孔輸送層とAlq電子輸送層の両方に黄色ルブレンをドーピングしたものである。意外なことに、デバイスAE及びAFが示した輝度及び駆動電圧の変化が最も小さかった。すなわち、これらのデバイスは5種のOLEDデバイスの中で最も高い動作安定性を有している。青色発光層に隣接しているAlq電子輸送層とNPB正孔輸送層との双方にルブレンをドーピングした場合、白色OLEDデバイスの動作安定性及び効率が顕著に向上する相乗効果が得られた。

【0065】

【発明の効果】このように、ルブレンを正孔輸送層もしくは電子輸送層のいずれか一方に、又はこれら双方に、ドーピングすることによって製造された本発明の白色OLEDデバイスは、退色に対する動作安定性が顕著に改良されている。本発明によるOLEDデバイスは、輝度収率が一層高く、しかも駆動電圧が一段と低い。本発明によるOLEDデバイスは、動作時の電流密度を高くしても、色座標及び輝度効率の悪化が最小限で済む。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来技術の有機発光デバイスを示す略断面図である。

【図2】従来技術の別の有機発光デバイスを示す略断面図である。

【図3】正孔輸送層にルブレン系黄色ドーパントをドーピングした白色発光性OLEDデバイスを示す略断面図である。

【図4】正孔輸送層にルブレン系黄色ドーパントをドーピングした別の構造の白色発光性OLEDデバイスを示す略断面図である。

【図5】正孔輸送層へのルブレンドーピング量を関数とするEL分光分布を示すグラフである。

【図6】電子輸送層にルブレン系黄色ドーパントをドーピングした白色発光性OLEDデバイスを示す略断面図である。

【図7】電子輸送層にルブレン系黄色ドーパントをドーピングした別の構造の白色発光性OLEDデバイスを示す略断面図である。

【図8】Alq電子輸送層へのルブレンドーピング量を関数とするEL分光分布を示すグラフである。

【図9】正孔輸送層と電子輸送層の両方にルブレンをドーピングした白色発光性OLEDデバイスを示す略断面図である。

【図10】正孔輸送層と電子輸送層の両方にルブレンを

ドーピングした別の構造の白色発光性OLEDデバイスを示す略断面図である。

【図11】正孔輸送層と電子輸送層の両方にルブレンをドーピングした場合のELスペクトルを示すグラフである。

【図12】HTL層へのルブレンドーピング量が0% (A)、0.5% (C)、2.0% (E)である3種類のデバイスについて動作時間を関数とする相対輝度の変化を示すグラフである。

10 【図13】ETL層へのルブレンドーピング量が0% (M)、0.3% (N)、2.0% (Q)である3種類のデバイスについて動作時間を関数とする相対輝度の変化を示すグラフである。

【図14】青色デバイス(AA)、ETL層へのルブレンドーピング量が0.5%であるデバイス(AC)、HTL層へのルブレンドーピング量が1.5%である白色OLED(AD)、HTL層及びETL層の両方にルブレンをドーピングしたOLEDデバイス(AE)及び(AF)の5種類のデバイスについて動作時間を関数とする相対輝度の変化を示すグラフである。

【符号の説明】

100…有機発光デバイス

120…アノード

130…カソード

140…発光層

200…有機発光デバイス

210…透光性基板

220…透光性アノード

230…カソード

30 240…有機発光構造体

241…有機正孔輸送層

242…有機発光層

243…有機電子輸送層

300…有機発光デバイス

340…有機発光構造体

341…ドーピングされていない有機正孔輸送層

341a…黄色ドーパントを含む有機正孔輸送層

342…有機発光層

343…有機電子輸送層

40 343a…黄色ドーパントを含む有機電子輸送層

400…有機発光デバイス

440…有機多層構造体

600…有機発光デバイス

640…有機発光構造体

700…有機発光デバイス

740…有機多層構造体

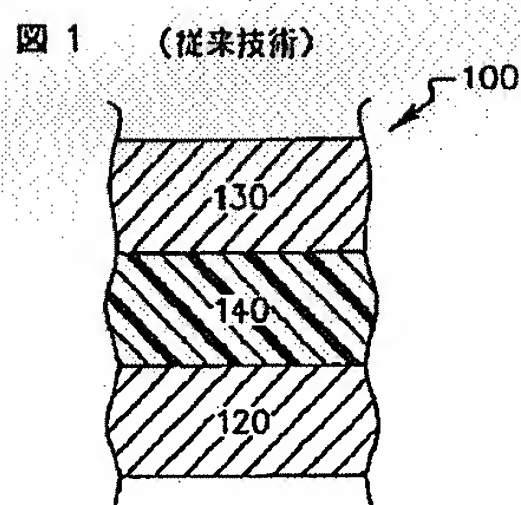
900…有機発光デバイス

940…有機発光構造体

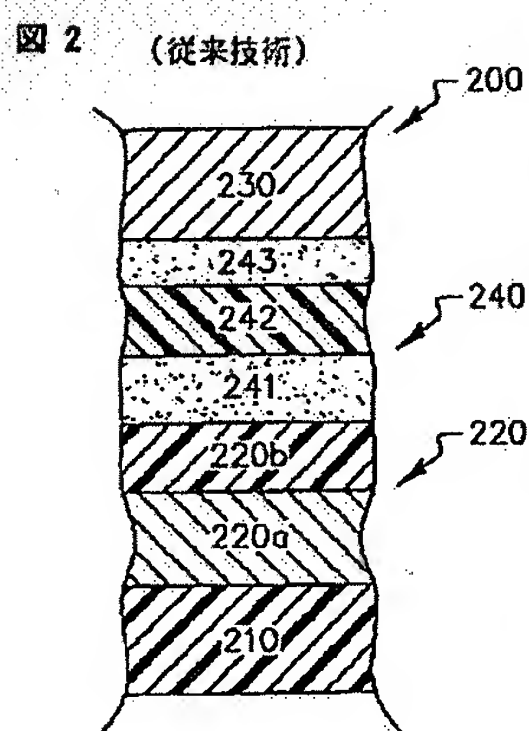
1000…有機発光デバイス

50 1040…有機多層構造体

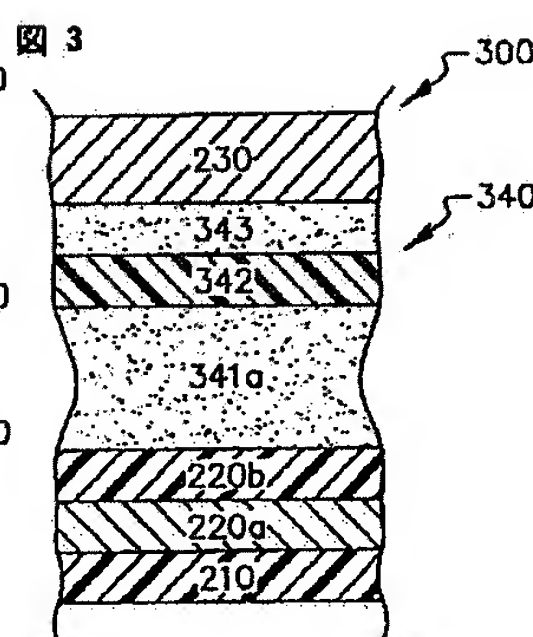
【図1】



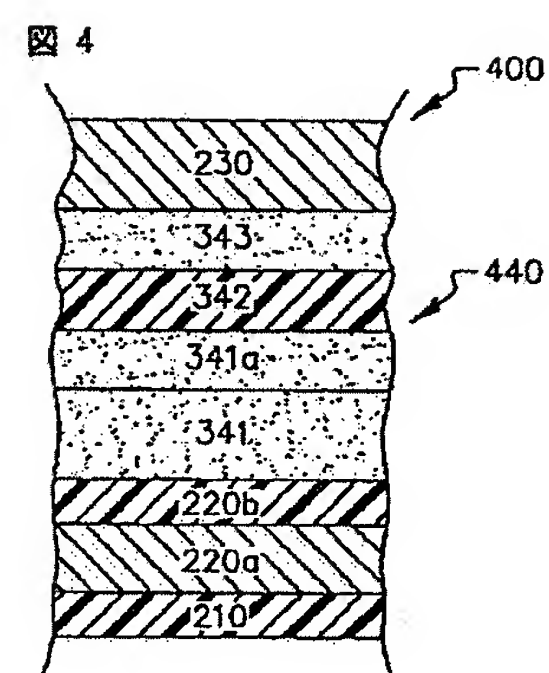
【図2】



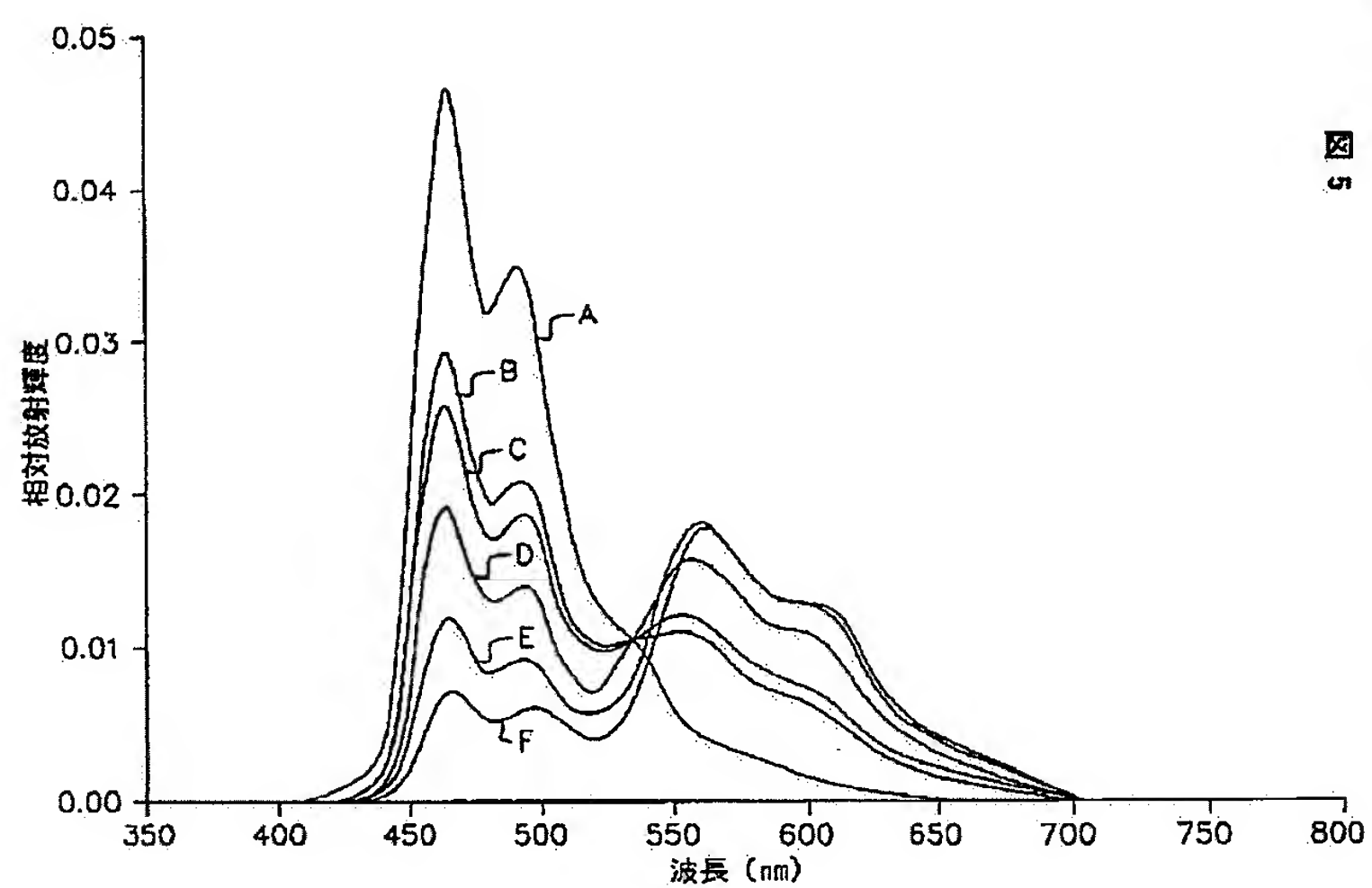
【図3】



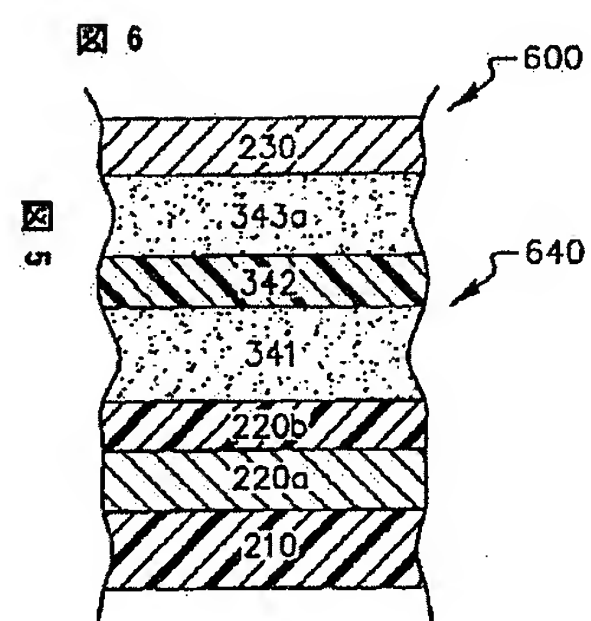
【図4】



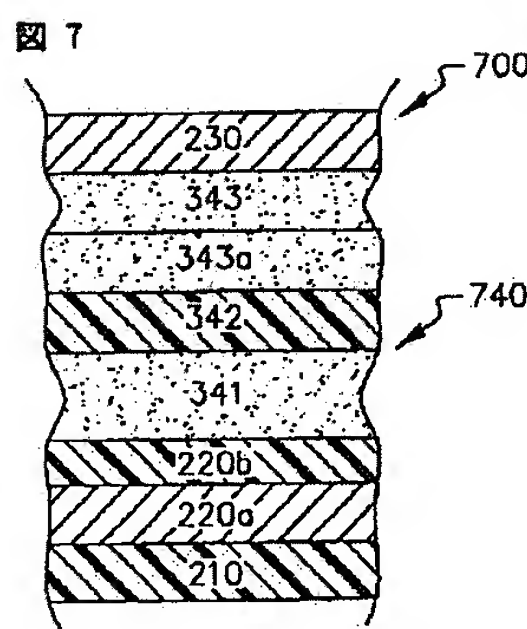
【図5】



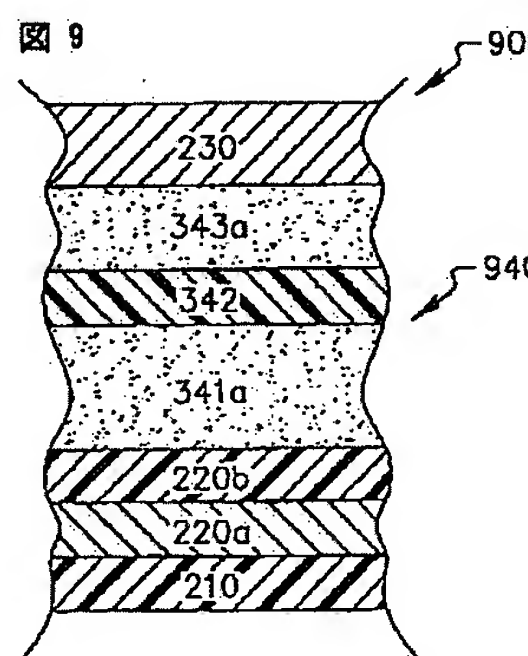
【図6】



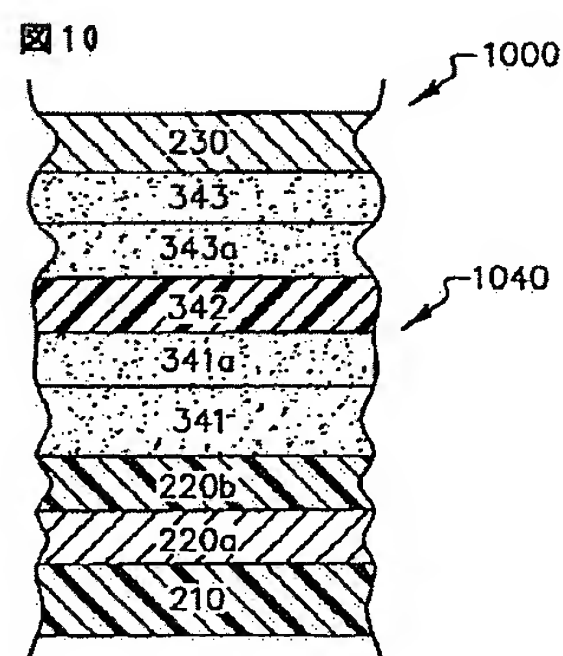
【図7】



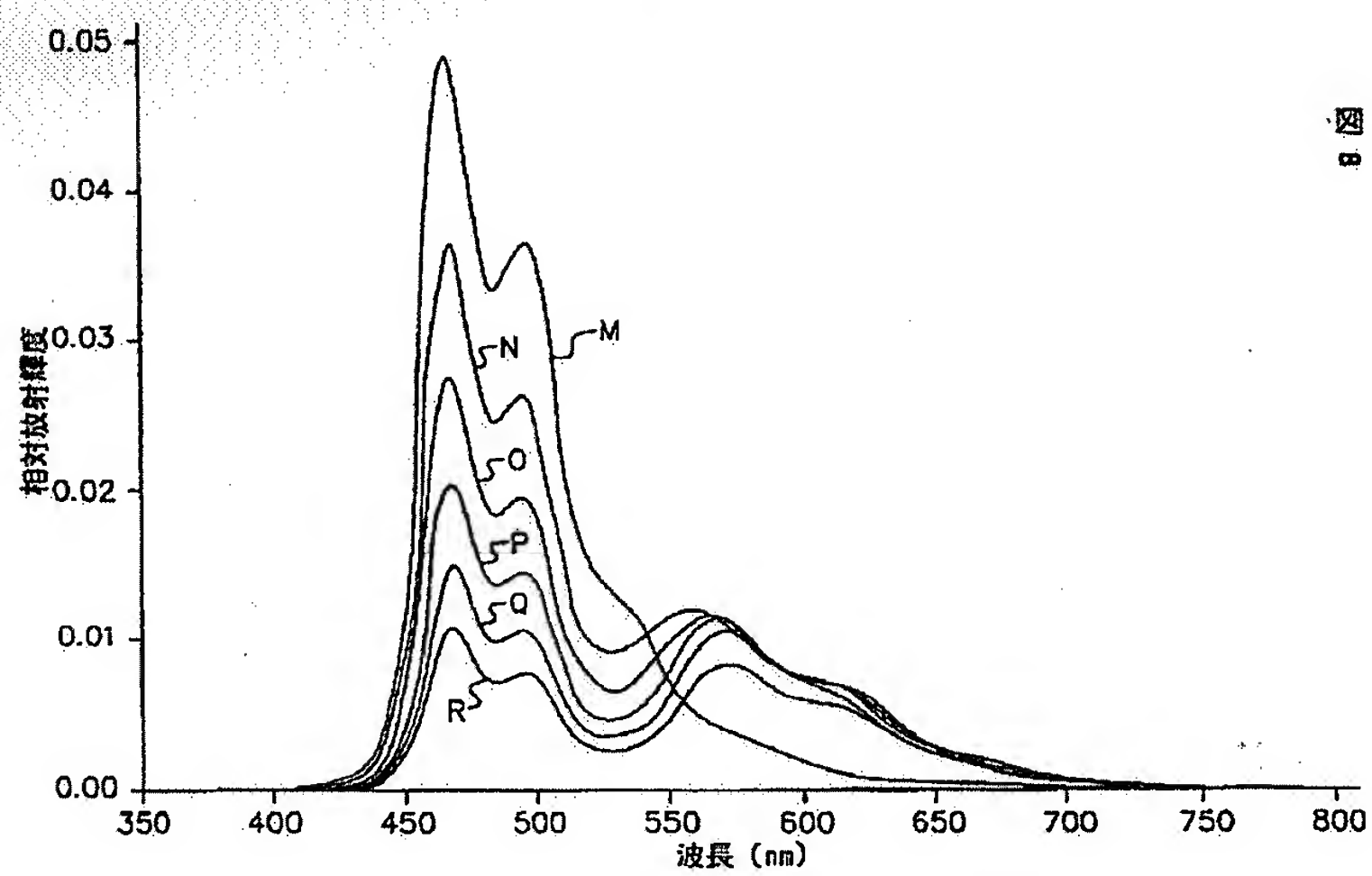
【図9】



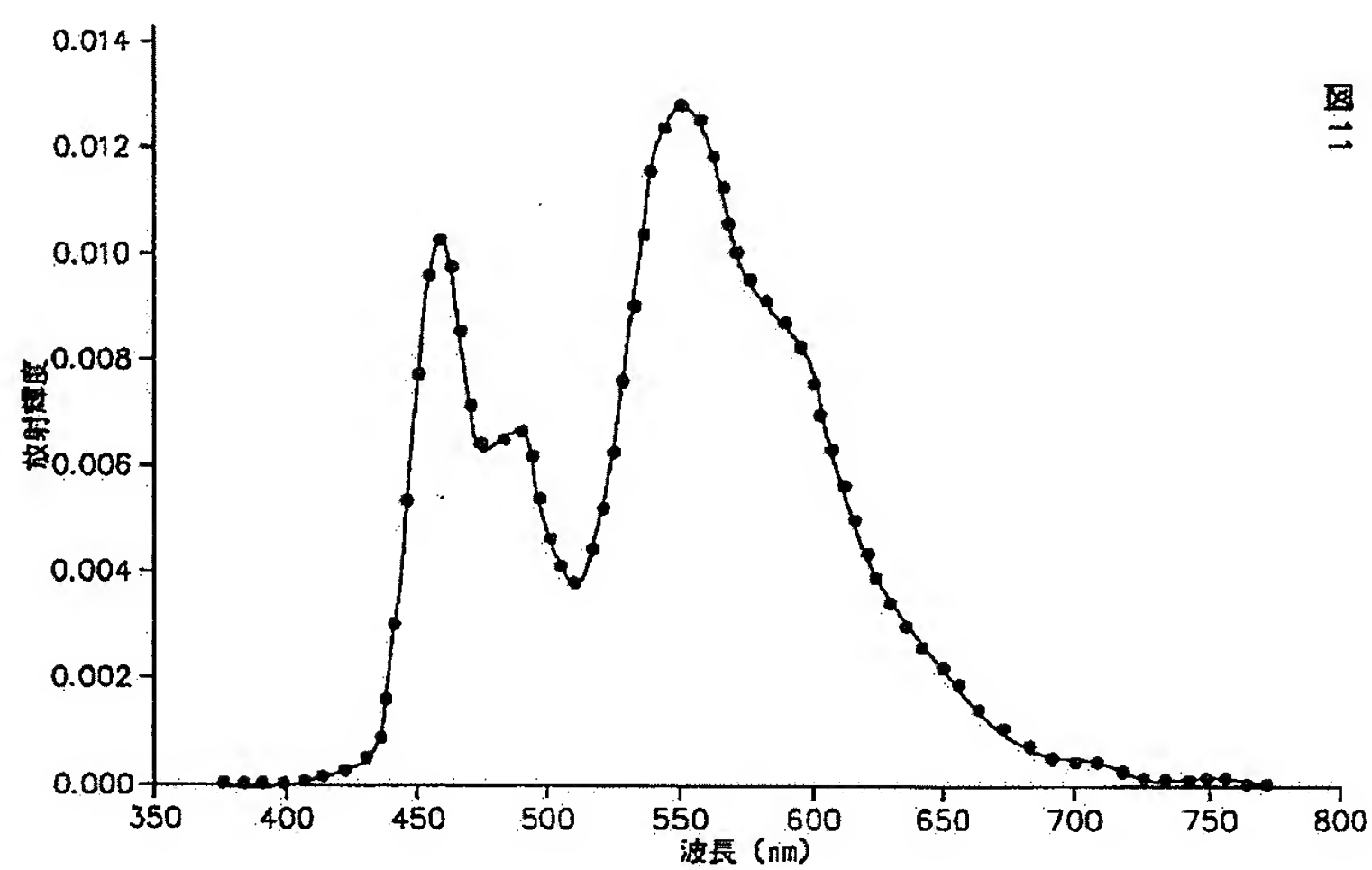
【図10】



【図8】

図
8

【図11】

図
11

【図12】

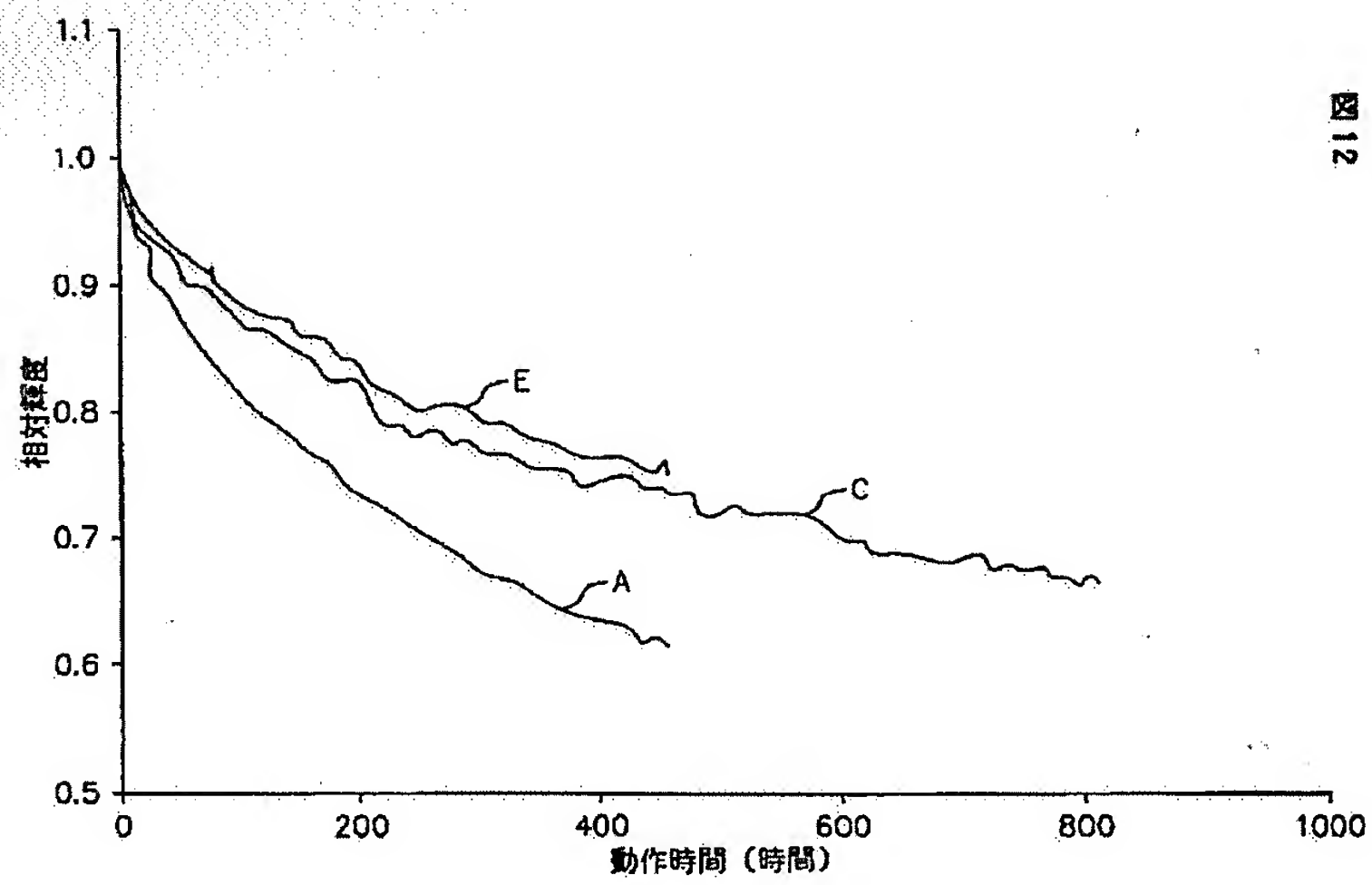


図12

【図13】

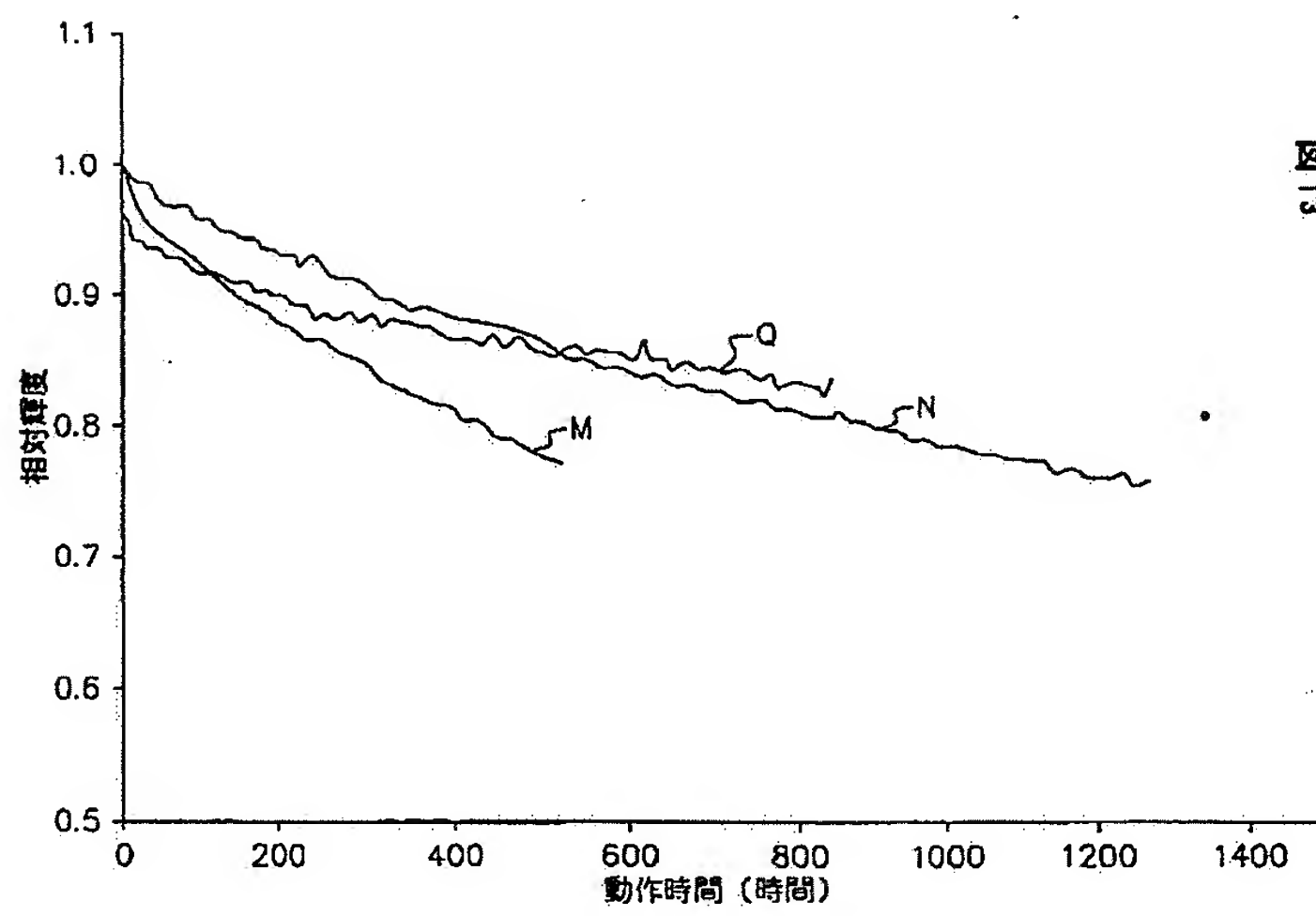


図13

【図14】

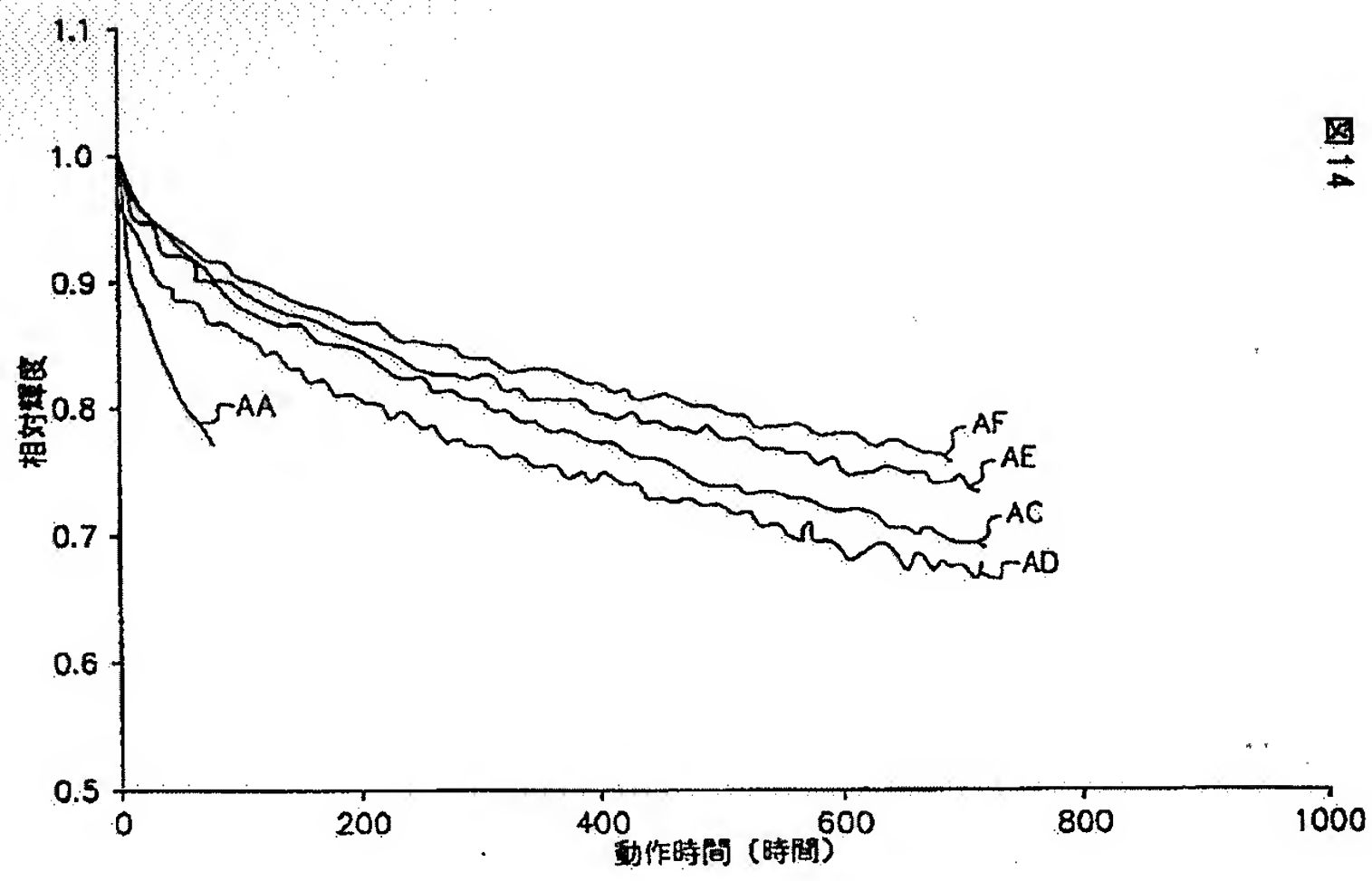


図14



US006696177B1

(12) **United States Patent**
Hatwar

(10) Patent No.: **US 6,696,177 B1**
(45) Date of Patent: **Feb. 24, 2004**

(54) **WHITE ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES WITH IMPROVED STABILITY AND EFFICIENCY**

(75) Inventor: **Tukaram K. Hatwar, Penfield, NY (US)**

(73) Assignee: **Eastman Kodak Company, Rochester, NY (US)**

(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 47 days.

(21) Appl. No.: **09/651,624**

(22) Filed: **Aug. 30, 2000**

(51) Int. Cl.⁷ **H05B 33/14**

(52) U.S. Cl. **428/690; 428/917; 313/504; 313/506; 257/88; 257/89; 257/98**

(58) Field of Search **428/690, 917; 257/102, 101, 88, 89, 98; 313/503, 504, 506; 252/301.16**

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,539,507 A	9/1985	VanSlyke et al.	
4,769,292 A	9/1988	Tang et al.	
4,885,211 A	12/1989	Tang et al.	
5,059,062 A	10/1991	Bresnahan	
5,059,862 A *	10/1991	VanSlyke et al.	313/503
5,405,709 A	4/1995	Littman et al.	
5,503,910 A *	4/1996	Matsuura et al.	428/212
5,683,823 A	11/1997	Shi et al.	
5,776,622 A	7/1998	Hung et al.	
5,779,937 A *	7/1998	Sano et al.	252/301.16
5,792,557 A *	8/1998	Nakaya et al.	428/411.1
5,935,721 A	8/1999	Shi et al.	
6,048,631 A *	4/2000	Takahashi et al.	428/690
6,091,196 A *	7/2000	Codama	313/504
6,225,467 B1 *	5/2001	Esteghamatian et al.	544/180
6,251,531 B1 *	6/2001	Enokida et al.	428/690
6,288,486 B1 *	9/2001	Tsuruoka et al.	

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

JP 07142169 6/1995

OTHER PUBLICATIONS

"Multilayer White Light-Emitting Organic Electroluminescent Device" by Junji Kido et al., Scienc vol. 267, Mar. 3, 1995, p. 1332-1334.

"White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly(N-vinylcarbazole) emi layer doped with three fluorescent dyes", by J. Kido et al., Applied Phys. Letter vol. 64 (7), Feb. 1994, p. 815-817.

"White-light-emitting organic electroluminescent devices based on interlayer sequential energy transfer", by R. Deshpande et al, Applied Physics Letters, vol. 75, No. 7, Aug. 16, 1999, p. 8 890.

"Semitransparent Cathodes for organic light emitting devices", by P. E. Burrows et al, J. Appl. Phy 87, No. 6, Mar. 15, 2000, p. 3080-3085.

(List continued on next page.)

Primary Examiner—Cynthia H. Kelly

Assistant Examiner—Dawn Garrett

(74) Attorney, Agent, or Firm—Raymond L. Owens

(57) **ABSTRACT**

An organic light-emitting diode (OLED) device which produces substantially white light includes a substrate; an anode disposed over the substrate; and a hole-injecting layer disposed over the anode. The device also includes a hole transport layer disposed over the hole-injecting layer; a light-emitting layer doped with a blue light-emitting compound, disposed directly on the hole transport layer; and an electron transport layer disposed over the blue light-emitting layer. The device further includes a cathode disposed over the electron transport layer and the hole transport layer, electron transport layer, or the electron transport layer and the hole transport layer being selectively doped in a region which corresponds to an entire layer or a partial portion of a layer in contact with the blue light-emitting layer, the selective doping being with a compound which emits light in the yellow region of the spectrum.

68 Claims, 10 Drawing Sheets

